

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.11.2004

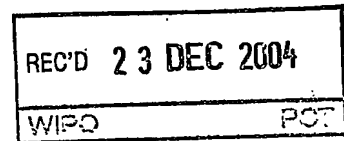
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 5 4 0 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 5 4 0 3]

出 願 人 帝人株式会社
Applicant(s):

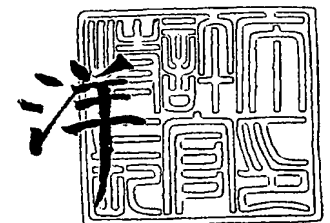


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37517
【提出日】 平成16年 1月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D01F 9/14
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 伴 哲夫
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 櫻井 博志
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 平田 滋己
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 佐脇 透
【特許出願人】
 【識別番号】 000003001
 【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203001

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維からなる不織布を用いた電極材料。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した多孔質性炭素繊維からなる不織布を用いた電極材料。

【請求項 3】

炭素繊維からなる不織布の炭素繊維径が $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 に記載の電極材料。

【請求項 4】

炭素繊維が表面に細孔を有し、その細孔直径が $0.1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲にある請求項 2 記載の電極材料。

【請求項 5】

細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上である、請求項 2 記載の電極材料。

【請求項 6】

全比表面積が $100 \sim 50000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある、請求項 2 記載の電極材料。

【請求項 7】

炭素繊維からなる不織布の 20°C 、湿度 $65 \sim 70\% \text{ RH}$ の環境下で測定した水の接触角が $140 \sim 155^\circ$ である請求項 1 または 2 記載の電極材料。

【請求項 8】

炭素繊維からなる不織布の厚みが $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 記載の電極材料。

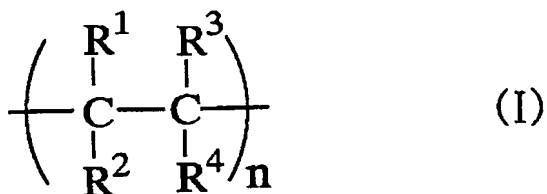
【請求項 9】

(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体 $1 \sim 150$ 重量部からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程、(2) 前駆体繊維を酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下で安定化处理に付して安定化前駆体繊維を形成する工程、(3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程、もしくは(5) 繊維状炭素前駆体を 1500°C 以下で焼成した後、賦活処理をする工程を経る電極材料の製造方法。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂が下記式 (I)

【化 1】



(式 (I) 中、 R^1 , R^2 , R^3 , および R^4 は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基および炭素数 6～12 のアラルキル基なる群から選ばれ、 n は 20 以上の整数を示す。)

で表される請求項 9 記載の電極材料の製造方法。

【請求項 11】

賦活処理を、水蒸気及び／又は金属水酸化物を用いる賦活によって行う、請求項記載 9 に記載の電極材料の製造方法。

【請求項 12】

熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1 またはその共重合体である請求項 9 に記載の電極材料の製造方法。

【請求項 13】

熱可塑性樹脂がポリエチレンである請求項 9 記載の電極材料の製造方法。

【請求項 14】

熱可塑性炭素前駆体がメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 9 記載の電極材料の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 記載の電極材料の二次電池材料としての使用。

【請求項 16】

請求項 2 記載の電極材料のキャパシタ材料としての使用。

【書類名】明細書

【発明の名称】電極材料およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は電極材料、特にキャパシターおよび電池に用いる電極材料、さらに詳しくは極細炭素繊維からなる不織布を主たる炭素質材料とした電極材料に関する。具体的には、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物から製造した不織布であって、従来の炭素繊維からなる布状物よりも極細炭素繊維からなる $100 \sim 50000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の値を有する不織布からなる電極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、例えば二次電池特にリチウム金属を負極に使用する二次電池では、放電時に負極の表面に樹枝状のリチウムが再結晶（デンドライト）し、充放電サイクルによってこれが成長する。このデンドライトの成長は、二次電池のサイクル特性を劣化させるばかりではなく、最悪の場合には正極と負極が接触しないように配置された隔膜（セパレータ）を突き破って、正極と電氣的に短絡、発火して電池を破壊してしまう。

【0003】

そこで、コークス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドーピング、脱ドーピングすることにより使用する二次電池が提案された（例えば、特許文献1等参照）。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避できることが分かった。

【0004】

けれども、このような二次電池も粉体状の炭素質材料と結着材を混合し、溶媒を添加してペースト状にして集電体に塗布（または圧着）乾燥したものであり、負極活物質の炭素質材料以外に結着材と集電体を使用することで電池としての重量エネルギー密度が十分大きくなかった。そこで、それ自体が高導電性を有するので集電体を使用しなくてもよく、また、結着剤を使用しなくてもよい炭素繊維を負極として用いることが提案されたが、電池として組み立てるときに繊維がばらけてしまい、取扱いが極めて困難であることが指摘されていた。

【0005】

また、例えば電気二重層キャパシタとして使用する場合には、静電容量には細孔直径 2 nm 以上の比表面積部分が関与しているといわれている。また、硫酸水溶液を溶媒とする水溶液系キャパシターでも、高電流密度、低温での性能は 2 nm 以上の比表面積部分が静電容量に寄与していると考えられている。このため、細孔直径 2 nm 以上の繊維状活性炭の製造が望まれていた。

【0006】

上記を解決する方法として、例えば炭素質原料を水蒸気賦活したものをさらにアルカリ賦活する、あるいは炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活することで、細孔径 2 nm 以上のメソ孔の比表面積が $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である活性炭を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0007】

また、ピッチ、フェノール樹脂等の炭素前駆体に希土類金属錯体を添加し、水蒸気賦活することによりメソ孔の発達した活性炭を製造する方法などが開示されている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0008】

しかし、これらの方法で得た活性炭は粒状であるため、成型性・加工性が悪いといった問題があった。また、従来の繊維状活性炭は先に述べたように、その繊維径が $5 \sim 20 \mu \text{ m}$ であって、見かけの表面積は小さく、さらなる繊維径の極細化が望まれていた。

【0009】

炭素繊維径を小さくする方法として、メルトブロー法によるピッチ系炭素繊維の製造方

法は知られており、例えばパイプ状の紡糸ピッチノズルの周囲に同心円状に配置したガス流路管から気体を噴出させることにより、吐出された繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献3を参照。）、ピッチ吐出ノズル列の両側にスリット状の気体噴出孔を設け、噴出孔から噴出したピッチに接触させることで繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献4を参照。）などが開示されている。

【0010】

これらの方法では、従来よりも繊維径の細い炭素繊維を製造することができるが、これらの方法で得られる炭素繊維の繊維径は平均で $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度であり、これよりも細い極細炭素繊維からなる不織布を得ることは実質上困難であった。

【0011】

【特許文献1】特開昭62-90863号公報

【特許文献2】特開平8-119614号公報

【特許文献3】特許第2680183号公報

【特許文献4】特開2000-8227号公報（第1-2頁）

【非特許文献1】第29回炭素材料学会年会要旨集（2002）92頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題を解決し、成型、加工性に優れ炭素繊維の取扱いを容易にする炭素繊維からなる不織布を用いた電極材料、およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の目的は、

熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維からなる不織布によって達成できる。

【0014】

また、本発明には、炭素繊維からなる不織布の炭素繊維径は、 $0.001\sim 2\mu\text{m}$ であること、本発明の電極材料は、 20°C 、湿度 $65\sim 70\%\text{RH}$ の環境下で測定した水の接触角が $140\sim 155^\circ$ であり、炭素繊維からなる不織布の厚みが $5\sim 5000\mu\text{m}$ であること、更に、炭素繊維が表面に細孔を有し、その細孔直径が $0.1\sim 200\text{nm}$ の範囲にあり、細孔直径 2nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であり、全比表面積が $100\sim 50000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある炭素繊維からなる不織布であることが包含される。

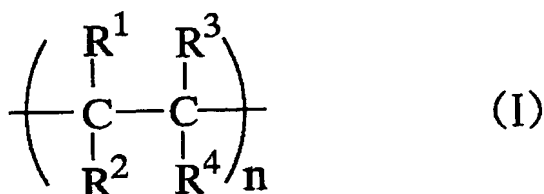
【0015】

このような電極材料は、（1）熱可塑性樹脂100重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体1～150重量部からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程、（2）前駆体繊維を酸素または酸素／沃素の混合ガス雰囲気下で安定化处理に付して安定化前駆体繊維を形成する工程、（3）安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、（4）繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経ること、もしくは（5）繊維状炭素前駆体を 1500°C 以下で加熱処理した後、賦活処理をする工程を経ることによって製造される。

【0016】

本発明の電極材料は、下記式（I）

【化1】



(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、各々独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基なる群から選ばれ、 n は20以上の整数を示す。)

で表される熱可塑性樹脂を用いることで製造される。このような熱可塑性樹脂としては、ポリ-4-メチルペンテン-1またはその共重合体、ポリエチレンなどが挙げられる。また、熱可塑性炭素前駆体としてはメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルを用いることも本発明に包含される。

【発明の効果】

【0017】

本発明の電極材料は、熱可塑性炭素前駆体と熱可塑性樹脂の混合物から製造され、従来の炭素繊維からなる不織布、織物、ペーパーなどに比べ20℃、湿度65～70%RHの環境下で測定した水の接触角が著しく大きい。また、従来の炭素繊維からなる不織布、織物、ペーパーなどに比べ、炭素繊維の径が著しく小さい。このため、例えば電極材料として用いた場合、成型、加工性に優れ炭素繊維の取扱いを容易にするなどの特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の電極材料は、熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維からなる不織布である。炭素繊維からなる不織布の炭素繊維径は、0.001～2μmである。炭素繊維径が0.001μm未満であると、かさ密度が小さくハンドリングの観点から好ましくない。一方、2μmを越えると、不織布の比表面積が大きくなり、触媒活性点が少なくなる、撥水性が低くなり、その結果生成水を除去する能力が低くなるといった問題を有するため好ましくない。繊維径のより好ましい範囲は0.01～1.5μmである。

【0019】

また、本発明の電極材料は、20℃、湿度65～70%RHの環境下で測定した水の接触角が140～155°であることが好ましい。水の接触角が140°未満であると、従来の炭素繊維からなる織物、不織布、ペーパーと同等、あるいはそれ以下であり、例えば電極材料として用いた場合、発生する生成水を除去するのが困難となり好ましくない。一方155°より大きいと、発生する生成水を除去することは容易であるが、不織布の多孔が緻密化し、ガス拡散などが低下し好ましくない。20℃、湿度65～70%RHの環境下で測定した水の接触角のより好ましい範囲は145～155°である。

【0020】

また、本発明の電極材料は、炭素繊維からなる不織布の厚みが5～5000μmであることが好ましい。炭素繊維からなる不織布の厚みが5μm未満であると、ガスの拡散性は容易であるが、機械的強度が非常に弱いといった問題を有する。一方、5000μmより厚いと機械的強度は十分であるが、ガス拡散性が低下するといった問題を有する。炭素繊維からなる不織布の厚みとしては10～1000μmの範囲が特に好ましい。

【0021】

このような電極材料は、(1) 熱可塑性樹脂100重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性炭素前駆体1~150重量部からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程、(2) 前駆体繊維を酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下で安定化処理に付して安定化前駆体繊維を形成する工程、(3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程、もしくは(5) 繊維状炭素前駆体を1500℃以下で焼成処理した後、賦活処理をする工程を経ることで製造される。

【0022】

以下に、本発明で使用する(1) 熱可塑性樹脂、(2) 熱可塑性炭素前駆体について説明し、ついで(3) 熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から混合物を製造する方法、(4) 混合物から不織布を製造する方法、(5) 炭素前駆体繊維の賦活処理の方法、次いで(6) 不織布の順に詳細に説明する。

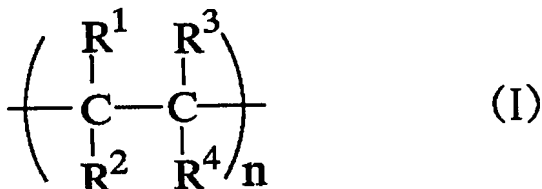
【0023】

(1) 熱可塑性樹脂:

本発明で使用する熱可塑性樹脂は、安定化前駆体繊維を製造後、容易に除去される必要がある。このため、酸素または不活性ガス雰囲気下、350℃以上600℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、さらには5wt%以下にまで分解する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。このような熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用される。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうる熱可塑性樹脂として、例えば下記式(I)で表されるポリオレフィン系の熱可塑性樹脂やポリエチレンなどが好ましく使用される。

【0024】

【化2】



(式(I)中、 R^1 , R^2 , R^3 , および R^4 は、各々独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数6~12のアラルキル基なる群から選ばれ、 n は20以上の整数を示す。)

【0025】

上記式(I)で表される化合物の具体的な例としては、ポリ-4-メチルペンテン-1やポリ-4-メチルペンテン-1の共重合体、例えばポリ-4-メチルペンテン-1にビニル系モノマーが共重合したポリマーなどや、ポリエチレンを例示することができ、ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

【0026】

エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、

酢酸ビニル等のビニルエステル; (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル等の (メタ) アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0027】

また、本発明の熱可塑性樹脂は熱可塑性炭素前駆体と容易に熔融混練できるという点から、非晶性の場合、ガラス転移温度が250℃以下、結晶性の場合、結晶融点が300℃以下であることが好ましい。

【0028】

(2) 熱可塑性炭素前駆体:

本発明に用いられる熱可塑性炭素前駆体は、酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下、200℃以上350℃未満で2~30時間保持した後、次いで350℃以上500℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の80wt%以上が残存する熱可塑性炭素前駆体を用いるのが好ましい。上記条件で、残存量が初期重量の80%未満であると、熱可塑性炭素前駆体から十分な炭化率で炭素繊維を得ることができず、好ましくない。

【0029】

より好ましくは、上記条件において初期重量の85%以上が残存することである。上記条件を満たす熱可塑性炭素前駆体としては、具体的にはレーヨン、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ α -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。

【0030】

またピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。なお、メソフェーズピッチとは熔融状態において光学的異方性相(液晶相)を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチを用いるのが好ましい。上記熱可塑性炭素前駆体は熱可塑性樹脂100重量部に対し1~150重量部、好ましくは5~100重量部を使用しうる。

【0031】

(3) 熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物の製造:

本発明で使用する混合物は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から製造される。本発明で使用する混合物から、繊維径が2 μ m以下である炭素繊維を製造するためには、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50 μ mとなるのが好ましい。

【0032】

熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂(I)中への分散径が0.01~50 μ mの範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となることがある。

【0033】

熱可塑性炭素前駆体の分散径のより好ましい範囲は0.01~30 μ mである。また、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物を、300℃で3分保持した後、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01~50 μ mであることが好ましい。

【0034】

一般に、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との熔融混練で得た混合物を、熔融状態で保持しておくとともに時間と共に熱可塑性炭素前駆体が凝集するが、熱可塑性炭素前駆体の凝集により、分散径が50 μ mを超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となる。熱可塑性炭素前駆体の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との種類により変動するが、より好ましくは300℃で5分間以上、さらに好ましくは300℃で10分間以上、0.01~50 μ mの分散径を維持していることが好ましい。なお、混合物中で熱可塑性炭素前駆体は島相を形成し、球状ある

いは楕円状となるが、本発明で言う分散径とは混合物中で熱可塑性炭素前駆体の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

【0035】

熱可塑性炭素前駆体の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して1～150重量部、好ましくは5～100重量部である。熱可塑性炭素前駆体の使用量が150重量部を超えると所望の分散径を有する熱可塑性炭素前駆体を得られず、1重量部未満であると目的とする炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

【0036】

熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とから混合物を製造する方法は、熔融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練は公知の方法を必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸式熔融混練押出機、二軸式熔融混練押出機、ミキシングロール、パンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記熱可塑性炭素前駆体を熱可塑性樹脂に良好にマイクロ分散させるという目的から、同方向回転型二軸式熔融混練押出機が好ましく使用される。熔融混練温度としては100℃～400℃で行うのが好ましい。熔融混練温度が100℃未満であると、熱可塑性炭素前駆体が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのマイクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は150℃～350℃である。

【0037】

また、熔融混練の時間としては0.5～20分間、好ましくは1～15分間である。熔融混練の時間が0.5分間未満の場合、熱可塑性炭素前駆体のマイクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、20分間を超える場合、炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。

【0038】

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から熔融混練により混合物を製造する際に、酸素ガス含有量10%未満のガス雰囲気下で熔融混練することが好ましい。本発明で使用する熱可塑性炭素前駆体は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのマイクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。上記の方法を実施することで、炭素繊維からなる不織布を製造するための、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を製造することができる。

【0039】

(4) 蓄電素子用電極に用いられる電極材料を製造する方法:

本発明の蓄電素子用電極に用いられる電極材料は、上述の熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物から製造することができる。即ち、本発明の蓄電素子用電極に用いられる電極材料は、(4-1)熱可塑性樹脂100重量部と熱可塑性炭素前駆体1～150重量部からなる混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(4-2)前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(4-3)安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する工程、そして、(4-4)繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化して電極材料を製造する工程を経ることで製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

【0040】

(4-1) 熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する工程:

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練で得た混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する。前駆体繊維からなる不織布は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練で得た混合物のメルトブローにより製造することができる。メルトブローの条件としては、吐出ダイ温度が150～400℃、ガス温度が150～400℃の

範囲が好適に用いられる。メルトブローの気体噴出速度は、前駆体繊維の繊維径に影響するが、気体噴出速度は、通常 $2000 \sim 1000 \text{ m/s}$ であり、より好ましくは $1000 \sim 2000 \text{ m/s}$ である。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を熔融混練し、その後ダイより吐出する際、熔融混練した後熔融状態のままで配管内を送液し吐出ダイまで連続的に送液するのが好ましく、熔融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は 10 分以内である事が好ましい。

【0041】

(4-2) 前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する工程:

本発明の製造方法における第二の工程では、上記で作成した前駆体繊維からなる不織布を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する。熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された炭素繊維からなる不織布を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。

【0042】

該安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行う事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させ得るという点から酸素および/またはハロゲンガスを含む混合ガスである事が好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガス、特に沃素ガスが好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 300^\circ\text{C}$ で、5 時間以下、好ましくは 2 時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。

【0043】

また、上記不融化により前駆体繊維中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が 400°C 以上となる事が好ましく、 500°C 以上である事がさらに好ましい。上記の方法を実施することで、前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を得ることができる。

【0044】

(4-3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する工程:

本発明の製造方法における第三の工程は安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解で除去するものであり、具体的には安定化前駆体繊維中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された繊維状炭素前駆体のみを分離し、繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する。この工程では、繊維状炭素前駆体の熱分解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみからなる不織布を分離する必要がある。

【0045】

熱可塑性樹脂の除去は、酸素存在雰囲気および不活性ガス雰囲気のうちどちらでもよい。酸素存在雰囲気では熱可塑性樹脂を除去する場合、 350°C 以上 600°C 未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う酸素存在雰囲気下とは、酸素濃度が $1 \sim 100\%$ のガス雰囲気を指しており、酸素以外に二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガスや、沃素、臭素等の不活性ガスを含有していても良い。これら条件の中でも、特にコストの関係から空気を用いることが特に好ましい。

【0046】

安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が 350°C 未満のときには、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行うことができず好ましくない。また、 600°C 以上であると、熱可塑性樹脂の熱分

解は充分行うことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維からなる不織布の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。

【0047】

安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、酸素雰囲気下 380～500℃であることが好ましく、特に 400～450℃の温度範囲で、0.5～10時間処理するのが好ましい。上記処理を施すことで、熱可塑性樹脂は使用した初期重量の 15wt%以下にまで分解される。また、熱可塑性炭素前駆体は使用した初期重量の 80wt%以上が繊維状炭素前駆体として残存する。

【0048】

また、不活性ガス雰囲気下で熱可塑性樹脂を除去する場合には、350℃以上 600℃未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う不活性ガス雰囲気下とは、酸素濃度 30ppm以下、より好ましくは 20ppm以下の二酸化炭素、窒素、アルゴン等のガスをさす。なお、沃素、臭素等のハロゲンガスを含有していても良い。

【0049】

また、本工程で使用する不活性ガスとしては、コストの関係から二酸化炭素と窒素が好ましく用いることができ、特に窒素が好ましい。

【0050】

安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が 350℃未満のとき、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行うことができず好ましくない。また、600℃以上であると、熱可塑性樹脂の熱分解は充分行うことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維からなる不織布の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、不活性ガス雰囲気下 380～550℃とすることが好ましく、特に 400～530℃の温度範囲で、0.5～10時間処理するのが好ましい。上記処理を施すことで、使用した熱可塑性樹脂の初期重量の 15wt%以下にまで分解される。また、使用した熱可塑性炭素前駆体の初期重量の 80wt%以上が繊維状炭素前駆体として残存する。

【0051】

また、安定化前駆体繊維からなる不織布から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する別の方法として、熱可塑性樹脂を溶剤で除去する方法を採択しても良い。この方法では、繊維状炭素前駆体の溶剤への溶解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみを分離する必要がある。この条件を満たすために、本発明では、繊維状炭素前駆体に含まれる熱可塑性樹脂を、30～300℃の温度を有する溶剤で除去するのが好ましい。溶剤の温度が 30℃未満であると、前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を除去するのに多大の時間を有し好ましくない。一方、300℃以上であると、短時間により熱可塑性樹脂を除去することは可能だが、繊維状炭素前駆体(I)も溶解させ、その繊維構造、不織布構造を破壊するだけでなく、最終的に得られる炭素繊維の原料に対する炭化収率を低下させ好ましくない。安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を溶剤で除去する温度としては、50～250℃、さらには 80～200℃が特に好ましい。

【0052】

(4-4) 繊維状炭素前駆体からなる不織布を炭素化もしくは黒鉛化する工程:

本発明の製造方法における第四の工程は、熱可塑性樹脂を初期重量の 15wt%以下にまで除いた繊維状炭素前駆体からなる不織布を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造するものである。本発明において繊維状炭素前駆体からなる不織布は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の炭素繊維からなる電極材料となる。得られる炭素繊維の繊維径としては 0.001 μ m～2 μ mであることが好ましい。

【0053】

繊維状炭素前駆体からなる不織布の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行うことができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は500℃～3500℃、好ましくは800℃～3000℃である。なお、炭素化もしくは黒鉛化する際の、酸素濃度は20ppm以下、さらには10ppm以下であることが好ましい。上記の方法を実施することで、炭素繊維からなる電極材料を製造することができる。

【0054】

(5) 炭素前駆体繊維の賦活処理:

上記で得た繊維状炭素前駆体から電極材料となる不織布を製造する方法としては通常の賦活方法、水蒸気賦活やアルカリ賦活あるいはこれら二つの方法を組み合わせた方法により製造することができる。

【0055】

上記で得た炭素前駆体繊維から電極材料となる不織布を製造する方法としては、通常の賦活方法、水蒸気賦活やアルカリ賦活あるいはこれら二つの方法を組み合わせた方法により製造することができる。

【0056】

水蒸気賦活の方法としては、通常の粒状活性炭の賦活方法であり、水蒸気の存在下で700℃～1500℃の温度で行なわれる。より好ましい温度範囲は、800℃～1300℃である。賦活処理の時間としては、3～180分間実施するのが良い。

【0057】

該賦活処理の時間が3分未満であると、比表面積が著しく低下し好ましくない。一方、180分より長時間であると、生産性の低下を引起すだけでなく、炭化収率を著しく低下させるため好ましくない。

【0058】

炭素前駆体繊維から電極材料となる不織布を製造するもう一つの方法としては、アルカリ賦活がある。アルカリ賦活法とは、原料に水酸化アルカリや炭酸アルカリを含浸させ、所定の温度域まで等速昇温させることにより活性炭を得る手法である。アルカリ賦活で用いられる賦活剤としては、例えばKOH、NaOH等のアルカリ金属の水酸化物、Ba(OH)₂等のアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられるが、これらの中でもKOH、NaOHが好ましい。アルカリ賦活する時の条件は、用いる賦活剤により異なるため一概に言えないが、例えばKOHを用いた場合には温度400～1000℃、好ましくは550～800℃まで昇温する。

【0059】

アルカリ賦活の処理時間も昇温速度、処理温度に応じて適宜選定すればよいが、550～800℃で1秒間～数時間、好ましくは1秒間～1時間であることが好ましい。賦活剤は通常水溶液の状態として用いられ、濃度としては0.1～90wt%程度が採用される。

【0060】

賦活剤の水溶液濃度が0.1wt%未満であると、高比表面積の不織布を製造することができず好ましくない。また、90wt%を超えると、高比表面積の不織布を製造することができないだけでなく、炭化収率を低減させるため好ましくない。より好ましくは1～50wt%である。

【0061】

炭素繊維前駆体をアルカリ水溶液に含浸させ、所定の温度域まで等速昇温させることで目的とする不織布を得ることが出来る。上記の方法で得た不織布には、アルカリやアルカリ塩などが存在することがある。それゆえ、水洗、乾燥などの処理を行っても良い。炭素繊維前駆体に、上記で述べた水蒸気賦活またはアルカリ賦活またはこれら二つの組み合わせを実施することで、2nm以上の細孔直径を有し、かつその繊維径が500nm以下である不織布を得ることが出来る。

【0062】

(6) 電極材料:

本発明の電極材料は、熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維からなる不織布である。炭素繊維からなる不織布の炭素繊維径は、 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ である。また、本発明の電極材料は、 20°C 、相対湿度 $65 \sim 70\%$ の環境下で測定した水の接触角が $140 \sim 155^\circ$ であり、炭素繊維からなる不織布の厚みが $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ である。更に、炭素繊維が表面に細孔を有し、その細孔直径が $0.1 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲にあり、細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であり、全比表面積が $100 \sim 50000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある炭素繊維からなる不織布であってもよい。

【実施例】

【0063】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

熱可塑性樹脂中の熱可塑性炭素前駆体の分散粒子径および不織布を構成する炭素繊維の繊維径は、走査電子顕微鏡 S-2400 (株式会社日立製作所製) にて測定した。また、不織布の水の接触角は、協和界面科学株式会社製 C-A-S ミクロン 2 型を用い、液滴法 (液滴の体積: 3 mm^3)、気温 20°C 、湿度 $65 \sim 70\% \text{ RH}$ の条件下、写真撮影を行い、 $\theta/2 = \tan^{-1}(h/r)$ の関係から接触角 $[\theta]$ を 6 回測定 of 平均から得た。なお、 $\theta/2$ 、 h 、および r は図 1 に記載する値を意味する。

【0064】

【実施例 1】

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテン-1 (TPX: グレード RT-18 [三井化学株式会社製]) 100 重量部と熱可塑性炭素前駆体としてメソフェーズピッチ AR-HP (三菱ガス化学株式会社製) 11.1 部を同方向二軸押出機 (株式会社日本製鋼所製 TEX-30、バレル温度 290°C 、窒素気流下) で熔融混練して混合物を作成した。この条件で得られた混合物の、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径は $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であった。また、この混合物を 300°C で 10 分間保持したが、熱可塑性炭素前駆体の凝集は認められず、分散径は $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であった。

【0065】

次いで、上記混合物をメルトブロー法により不織布としたが、その際には、 330°C で吐出孔より吐出し、吐出孔直下で 350°C 、 500 m/分 の空気を熔融状態にある繊維に吹き付けることで、繊維径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の前駆体繊維からなる不織布を作成した。

【0066】

この前駆体繊維からなる不織布 10 重量部に対して 0.5 重量部の沃素とが含有されるように、空気とともに 1 リットル容積の耐圧ガラス内に仕込み、 180°C で 20 時間保持して安定化処理を施すことで、安定化前駆体繊維からなる不織布を作成した。

【0067】

次に、安定化前駆体繊維からなる不織布を窒素ガス雰囲気下、昇温速度 5°C/分 で 550°C まで昇温することで熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を作成した。この繊維状炭素前駆体からなる不織布をアルゴンガス雰囲気下、室温から 3 時間で 2800°C まで昇温することで蓄電素子用電極に用いられる電極材料を作成した。 20°C 、湿度 $67\% \text{ (RH)}$ の環境下で水の接触角を測定したところ 148.9° であった。なお、得られた炭素繊維径は、 $100 \sim 600 \text{ nm}$ 前後であった。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図 1】本発明の水接触角を液滴法で測定する際の液滴断面を模式的に示した図である。

【符号の説明】

【0069】

L: 液滴 (液体)

S : 水接触角測定試料 (固体)

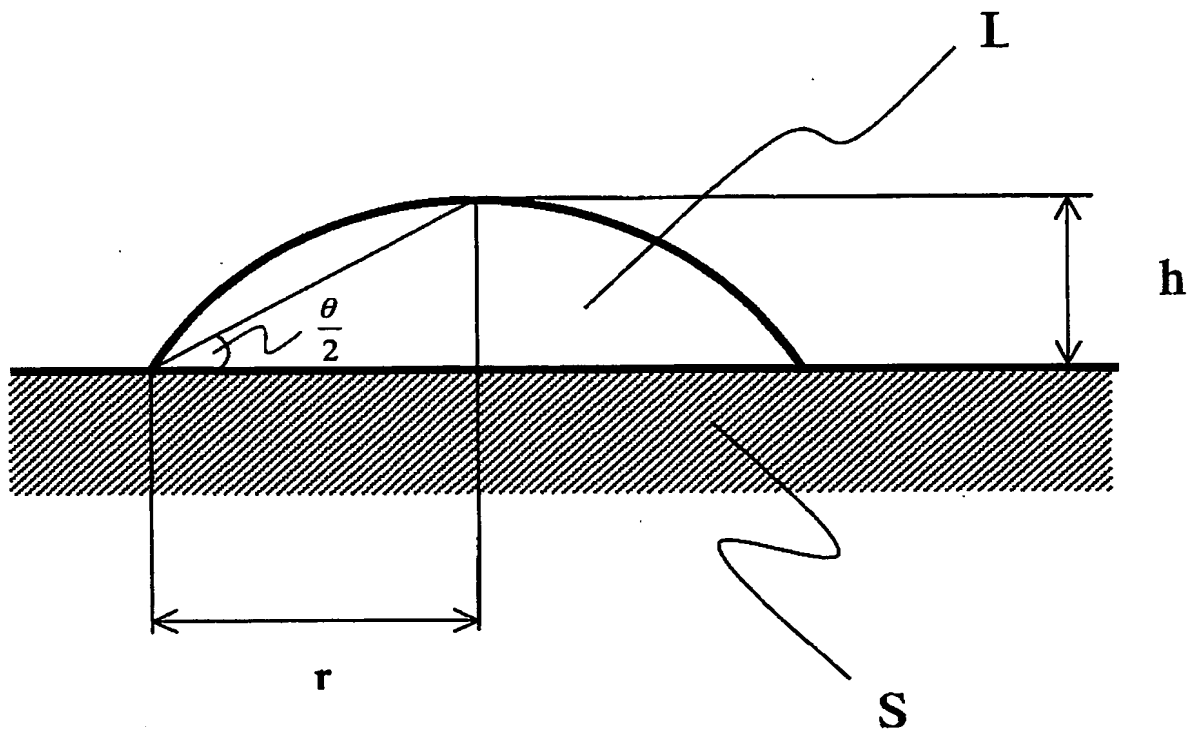
h : 液滴の最大高さ

r : 液滴と試料との円形の接触面における、円の半径

$\theta / 2$: r を底辺とし、h を高さとする直角二等辺三角形の、測定試料接触側の角度

θ : 水接触角 ($\theta / 2$ を二倍したもの。)

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】成型、加工性に優れるとともに、炭素繊維の取扱いを容易にする炭素繊維からなる不織布を用いたキャパシターや二次電池等の電極材料を提供すること。

【解決手段】熱可塑性樹脂とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性炭素前駆体との混合物から製造した炭素繊維からなる不織布を用いた電極材料。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 5 4 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 0 1]

| | |
|----------|---------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 |
| 氏 名 | 帝人株式会社 |